Chemische Studien

über die

Fruchtreife der Erdbeeren

und deren Farbstoff

nebst

Berücksichtigung der Gährungsprodukte des Erdbeersaftes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Paul Süss

aus Buchholz in Sachsen.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Von dem Gedanken geleitet, speziell unsere Kenntniss über die Stoffwanderung und stofflichen Metamorphosen beim Reifen der Früchte zu erweitern, veranlasste mich mein verehrter Lehrer, Herr Hofrath Prof. Dr. Hilger, zu nachfolgenden Studien, bei deren Ausführung mich derselbe in liebenswürdigster Weise unterstützte, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Als Versuchsobjekt wurde die Erdbeerfrucht gewählt, über welche in der einschlägigen Litteratur nur wenig zu finden ist.

Hauptsächlich waren es H. Buignet[1]), R. Fresenius u. s. Schüler[2]), Fr. Schulze[3]) und Margold[4]), die diverse Sorten reifer Erdbeeren in verschiedenen Zeiten auf ihre Bestandtheile untersuchten. Einige Analysen dieser Chemiker sollen hier schon um deswillen Platz finden, weil durch sie dokumentirt wird, welch' grossen Schwankungen die einzelnen Stoffe unterworfen sind.

---

1) Journal de Pharm. et de Chim. (III) Bd. 36, p. 170.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, p. 224.
3) Landw. Ann. d. Mecklenb. patr. Vereins 1868, p. 206.
4) Jahresber. f. Agric.-Chem. 1861/62, p. 51.

	Löslich in Wasser.							Unlöslich in Wasser.					In d. Trockensubstanz			
	Wasser	Rohrzucker	Traubenzucker	Freie Säure	Eiweissstoffe	Pectinstoffe	Salze	Cellulose Parenchym	Proteïnstoffe	Fette etc.	Pectose	Asche	Stickstoffsubstanz	Zucker	Stickstoff in der Trockensubstanz	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Walderdbeeren	81,05	0,84	8,99	1,06	0,53	—	1,23	3,85	0,96	1,05	—	0,23	2,75	51,88	0,44	Buignet
Frag. elat. Ehrh.	85,79	2,94	6,07	0,52	0,83	—	0,37	1,61	0,61	0,56	—	0,57	5,81	63,41	0,93	Buignet
Frag. collin. Ehrh.	82,29	6,33	4,98	0,55	1,49	—	1,22	2,13	0,78	0,41	—	0,23	8,44	63,86	1,35	Buignet
Walderdbeeren 1854	87,20	—	3,20	1,60	0,60	—	0,70	6,0	—	0,10	0,30	0,30	—	—	—	Fresenius
Walderdbeeren 1855	87,00	—	4,50	1,30	0,50	—	0,60	5,6	—	0,05	0,30	0,30	—	—	—	Fresenius
Ananaserdbeeren (hellrothe)	87,40	—	7,60	1,10	0,40	—	0,50	1,9	—	0,10	0,90	0,10	—	—	—	Fresenius
Walderdbeeren	87,27	—	4,55	1,33	0,34	0,05	0,60	5,58	—	—	0,30	0,35	2,63	35,05	0,42	Schulze
Ananaserdbeeren (hellrothe)	87,47	—	7,57	1,13	0,51	0,12	0,48	1,96	—	—	0,90	0,15	4,06	60,41	0,65	Schulze

(Kerne +)

In Frag. Virgin. und Var. Princesse royale konnte Buignet keinen Rohrzucker nachweisen.

Unserer Aufgabe am nächsten liegend, betrachte man die mikrochemische Untersuchung der unreifen Fruchtböden wildwachsender Fragariaspecien sammt ihren Stielen auf Stärke. Solche konnte mit Jodlösung bei 300facher Vergrösserung nur in den Fruchtstielen und zwar in der äusseren Begrenzung der Endodermis, der „Stärkescheide", nachgewiesen werden, was ganz mit den bei Stoffwanderung in der Pflanze gemachten Beobachtungen übereinstimmt[1]).

Von gleichem Interesse erschien ferner die Frage, ob nicht auch in den Blumenblättern ein Zuckergehalt, wie er später in fast allen Pflanzentheilen konstatirt wurde, nachzuweisen wäre.

Zu diesem Behufe wurden 5 gr selbstgesammelter, trockener Blumenblätter im Soxhlet'schen Extraktionsapparat zuerst, um eine Entfettung herbeizuführen, mit reinem Petroleumäther acht Stunden lang heiss extrahirt, dann in gleicher Weise mit 90% Weingeist der etwa vorhandene Zucker ausgezogen. Dieser Auszug erwies sich aber weder vor noch nach der Inversion als zuckerhaltig. Der Petroleumäther hinterliess nach dem Verdunsten einen gelblichen Fettkörper von feinem Blumengeruche; Cholesterinreaktion ergab kein zuverlässiges Resultat.

Nun reihte sich die Untersuchung der Blätter, Blattstiele und Früchte an; hierbei kamen in Betracht die quantitative Bestimmung von

1. Wasser,
2. Trockensubstanz,

---

1) Sachs, Jahrbücher f. wissensch. Bot. 1863, Bd. 3, p. 230. Hilger, Versuchsstat. 1874, Bd. 17, p. 245 (bei Weintrauben).

3. Zucker, vor und nach der Inversion,
4. freier Säure, bei den Früchten,
5. Asche.

Die Blätter, wie ihre Stiele, waren vollkommen ausgewachsen und stammten von solchen Erdbeerstöcken, welche Früchte angesetzt hatten und auf schattigen Waldplätzen in der nächsten Umgebung Erlangens wuchsen. Zugleich sei bemerkt, dass eine Sonderung der eben erwähnten Pflanzentheile in Bezug auf ihre Abstammung nicht stattfand; es wachsen an den bezeichneten Orten Fragar. vesca L. und — elatior Ehrh. Von Früchten wurden drei Reifestadien der beiden wildwachsenden Arten, wie auch von der kultivirten Ananaserdbeere, Fragar. grandiflora Ehrh., untersucht. Das Material gelangte frisch zur Verarbeitung.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah aus dem Gewichtsverluste, der durch Trocknen der Objekte (10 gr) in einem Becherglase, bei 100° C. im Luftbade bis zu konstantem Gewicht, erzeugt wurde. Die Rückstände galten als Trockensubstanz.

Zur Veraschung wurden ebenfalls 10 gr der betreffenden Theile in Arbeit genommen; durch allmählich gesteigertes Erhitzen in einer Platinschale konnte ohne jeden Zusatz ein vollständiges Verbrennen der organischen Stoffe erzielt werden.

Um den Zucker zu extrahiren, wurden 80 gr Blätter und 40 gr Blattstiele in kleingeschnittener Form mit Wasser und frisch gefälltem Calciumcarbonat eingedampft, wiederholt mit 90% Alkohol erschöpft, filtrirt, das Filtrat mittelst Thierkohle entfärbt, concentrirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach nochmaligem Filtriren mit Wasser im Messzylinder auf ein bestimmtes Volumen eingestellt.

Ein Theil dieses Auszuges diente nun direkt zur quantitativen Glykosebestimmung nach der F. Allihn'schen Methode; ein anderer Theil wurde vor Beginn dieses Verfahrens erst der Inversion unterworfen. Diese geschah durch Zufügen von fünf Tropfen conc. Salzsäure und fünfminutenlanges Einstellen in siedendes Wasser.

Die Bestimmung des Zuckers in den Früchten kam aus praktischen Gründen erst nach Feststellung der Gesammtacidität zur Ausführung. Hierzu wurden die Früchte, je 10 gr, in einem Porzellanmörser zerquetscht und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte und ein gewisses Volumen im Messcylinder erreicht war. Die zur Titration dieser sauren Flüssigkeit verbrauchten ccm von $^1/_{10}$ Normal-Kali waren auf Aepfelsäure zu berechnen.

In der jetzt neutralen, durch Kohle entfärbten und eingestellten Flüssigkeit wurde der Zucker ebenso, wie oben angegeben, nach beiden Richtungen hin eruirt.

Die Berechnung desselben erfolgte auf Dextrose, wenngleich der Zucker im Beeren-Obst fast ausschliesslich als Invertzucker enthalten ist.

Resultate der durchgeführten Analysen.

I. Fragar. vesc.-elat.

A. Blätter.

	%
Wasser	70,34
Trockensubstanz	29,66
Zucker, vor und nach der Invers.,	0,65
Rohrzucker also nicht zugegen	—
Asche	2,52.

B. Blattstiele:

	%
Wasser	79,92
Trockensubstanz	20,08
Zucker	0,85
Nach der Invertirung	0,85
Asche	2,56.

C. Früchte:

a) Grün, erbsengross, unreif, auf trockenem Boden gesammelt.

	%
Wasser	76,50
Trockensubstanz	23,50
Gesammtsäure (als Aepfelsäure berechnet)	1,34
Zucker	0,21
Rohrzucker fehlt	—
Asche	1,50.

b) Früchte auf der besonnten Seite leicht geröthet, bei trockenem Wetter gesammelt.

	%
Wasser	79,98
Trockensubstanz	20,02
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	1,60
Zucker	0,32
Rohrzucker abwesend	—
Asche	1,26.

c) Früchte allseitig dunkelroth gefärbt, von weicher Beschaffenheit, auf einer Waldschonung gewachsen.

	%
Wasser	84,50
Trockensubstanz	15,50
Gesammtsäuremenge (Aepfelsäure)	1,71

	%
Zucker	2,47
Rohrzucker fehlt	—
Asche	0,81.

II. Fragar. grandiflora.

Früchte.

(Aus den Erdbeerplantagen von M. Göschke, Cöthen i. Anh.)

a) Unreifes Stadium

	%
Wasser	90,68
Trockensubstanz	9,32
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	0,80
Zucker, vor und nach der Invers,	2,45
Asche	0,57.

b) Halbreife Frucht.

	%
Wasser	88,65
Trockensubstanz	11,35
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	1,21
Zucker	3,66
Rohrzucker fehlend	—
Asche	0,50.

c) Reife Frucht.

	%
Wasser	90,60
Trockensubstanz	9,40
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	1,27
Zucker	3,92
Rohrzucker fehlt	—
Asche	0,50.

Ganz diesen Ergebnissen zuwiderlaufend, was speziell den Säure- und Zuckergehalt betrifft, verhalten sich die

Früchte von Fragaria collina Ehrh., die im fränkischen Jura stellenweise vorkommen und durch ein eigenartiges, prickelndes Aroma sich besonders auszeichnen. In der halbreifen Frucht dieser Art wurden gefunden:

	%
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	1,75
Zucker	3,94
Rohrzucker nicht vorhanden	— ,

im reifen Stadium dagegen:

	%
Gesammtsäure (Aepfelsäure)	1,14
Zucker vor der Invertirung	5,49
Nach der Inversion	8,23
Rohrzucker demnach	2,74.

Zur besseren Vergleichung sämmtlicher Analysenbefunde diene nachstehende tabellarische Uebersicht, welcher auch einige Saftanalysen (von anderen Forschern früher schon ausgeführt) beigefügt sind:

Untersuchungsobjekte	Species	Wasser	Trockensubstanz	Gesammtsäure	Auf Trockensubstanz berechnet	Zucker	Auf Trockensubstanz berechnet	Rohrzucker	Asche	Auf Trockensubstanz berechnet
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
Blätter	Frag. vesc.-elat.	70,34	29,66	—	—	0,65	2,19	—	2,52	8,53
Blattstiele	do.	79,92	20,08	—	—	0,85	4,23	—	2,56	12,75
Früchte, grüne	do.	76,50	23,50	1,34	5,70	0,21	0,89	—	1,50	6,38
do. , halbreife	do.	79,98	20,02	1,60	7,99	0,32	1,59	—	1,26	6,29
do. , reife	do.	84,50	15,50	1,70	10,97	2,47	15,93	—	0,81	5,22
do. , grüne	Frag. grandifl.	90,68	9,32	0,80	8,58	2,45	26,28	—	0,57	6,11
do. , halbreife	do.	88,65	11,35	1,21	10,66	3,66	32,24	—	0,50	4,40
do. , reife	do.	90,60	9,40	1,27	13,51	3,92	41,70	—	0,50	5,32
do. , halbreife	Frag. collina	—	—	1,75	—	3,94	—	—	—	—
do. , reife	do.	—	—	1,14	—	5,49	—	2,74	—	—
Fruchtaft I	Frag. vesc.-elat.	—	—	1,47	—	4,27	—	—	0,90	—
do. II	do.	—	—	1,73	—	2,70	—	—	0,83	—
do. I	Frag. grandifl.	—	—	0,97	—	5,12	—	—	0,45	—
do. II	do.	—	—	1,52	—	6,68	—	—	0,62	—
do. , J. Moritz[1]	Gartenerdbeeren	—	—	1,03 (Weinsäure)	—	6,89	—	1,37	—	—
do. , R. Kaiser[2]	Walderdbeeren (Nürnberger Umgebung)	—	—	1,23 (Weinsäure)	—	4,15	—	0,17	—	—

1) Chem. Ztg., 1887, p. 1726.
2) Repertor. f. analyt. Chem. 1883, p. 289.

Ueberblicken wir die Tabelle, so fällt uns vor Allem das Anwachsen der freien Säuren neben stetiger Zunahme des Zuckers während der Reife auf, wodurch neuerdings beim Studium von Reifungsvorgängen früher gemachte Beobachtungen bestätigt werden. Auffallend bleibt es, dass die Frucht der Erdbeere in ihren ersten Entwickelungsstadien niemals Rohrzucker enthält, Fragaria collina ausgenommen, welche merkwürdigerweise in der Reife Rohrzucker gebildet hat, während letzterer in der unreifen Frucht fehlt.

Der Wassergehalt der reifen Früchte beträgt 80 bis 90 %, der Gehalt an mineralischen Stoffen sinkt mit zunehmender Reife, welches Verhalten wohl auch der Trockensubstanz zukommt.

Quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile in unreifen und reifen Erdbeeren.

Nach Richardson[1]) hat die Asche reifer Früchte von Fragar. vesca folgende prozentische Zusammensetzung:

	In der Rohasche	Reinasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Rohasche 4,19 gr	% Sand und Kohle 6,75	% CO_2 12,03	3,40 gr	% 21,07	% 28,48	% 14,21	% —	% 5,89	% 13,82	% 3,15	% 12,05	% 1,69

Wir vermissen zunächst unter diesen Angaben das besonders im Samen angehäufte Magnesium, bekanntlich ein für Phanerogamen unentbehrlicher Aschenbestandtheil, und welcher, wie Solm Horstmar a. A. festgestellt haben, durch Calcium nicht vertreten werden kann.

1) E. Wolffs „Aschenanalysen“ I. Th., 1871, p. 127.

Weiter ist zu vermuthen, dass das Mangan, ein fast steter Begleiter des Eisens, mit zu den normalen Bestandtheilen der Erdbeerasche gehört, wenigstens konnte man dasselbe nicht nur allein in allen chlorophyllführenden Theilen, sondern auch in den reifen Früchten der wildwachsenden und kultivirten Fragariaspecien verschiedener Herkunft nachweisen; stark manganhaltig zeigten sich namentlich die Blätter, deren Asche eine gesättigt grüne Farbe angenommen hatte.

Einen reichlichen Mangangehalt, 2% Mn_2O_3, neben Eisen konstatirte z. B. Th. Omeis in der Asche reifer Heidelbeeren, und K. Fritsch fand in den Mineralbestandtheilen einiger Basidiomyceten ausser Eisen 0,03 bis 0,2% Mn_2O_3.

Auf unsere Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile nun zurückkommend, so diente dabei als Wegweiser R. Bunsen's „Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer", wonach der Gang in drei Theile zerfällt.

A. Vorbereitendes Verfahren.

Dasselbe bezweckt, die beim Veraschen etwa in Metalloxyde verwandelten Carbonate zu regeneriren: die hierdurch gleichzeitig gebildeten Bicarbonate werden durch Erhitzen im Luftbade auf 160° C. wieder zerlegt.

Die so gewonnene „Rohasche" extrahirte man mit Wasser; der Rückstand wurde einige Male mit conc. Salzsäure eingedampft, bei 120° C. längere Zeit erhitzt und mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Durch Subtraktion der zurückbleibenden Kieselsäure von der Rohasche erhält man schliesslich das Gewicht der „Reinasche".

Unsere Aschen ergaben folgende Zahlen:

Fragar. vesc.-elat	Rohasche	Reinasche	die Reinasche enthält in H_2O lösl.	in H_2O unlösl.
			%	%
Unreife Frucht	3,215 gr	3,201 gr	26,054	73,946
Reife Frucht	2,670 gr	2,623 gr	35,174	64,826

B. Analyse des in Wasser löslichen Theiles.

In den wässerigen Auszügen der Rohaschen wurden in getrennten Portionen Chlor und Schwefelsäure nach den bekannten Methoden quantitativ bestimmt. Phosphorsäure war qualitativ nicht nachweisbar, die Kohlensäure liess sich aus der zur Neutralisation der Basen verbrauchten $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure hinreichend zuverlässig berechnen und Magnesium, Kalium und Natrium in üblicher Weise quantitativ eruiren.

C. Analyse des in Wasser unlöslichen Theiles.

Um die etwas umständliche Abscheidung der Phosphorsäure mittelst Zinnfolie zu umgehen, wurde jetzt nach einem von Herrn Prof. Dr. Hilger vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet.

Aus dem in Wasser nicht löslichen, in Salzsäure aber löslichen Aschentheil fällte man zuerst das Mangan durch Zufügen von Natriumacetat und Bromwasser bei ca. + 15° C. als Mangansuperoxyd, das Filtrat wurde dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die ausgefällten phosphorsauren Salze mit Essigsäure behandelt, von welcher die phosphorsauren Erden (Ca, Mg) gelöst werden, hingegen Ferriphosphat ungelöst bleibt und als solches gewogen wurde. In der einen Hälfte der gelösten Erdphosphate schied man das Calcium als Oxalat, das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat ab, während in der anderen Hälfte die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode quantitativ bestimmt wurde.

Im Filtrate vom Ammoniakniederschlag befinden sich die Erdalkalimetalle (Ca, Mg), welche in der Asche als Carbonate enthalten waren und deren Bestimmung wie vorher geschah.

Die gewonnenen Resultate sind in den Tabellen I und II möglichst übersichtlich zusammengestellt.

Sie lassen im Besonderen erkennen, welch beträchtliche Einwanderung von Kali innerhalb der Reifezeit stattgefunden hat, dass im Gegensatz zu dieser Erscheinung der Natrongehalt zurückgegangen ist und dass Kalium wie Natrium, entsprechend ihrem Vorhandensein in der Asche als Carbonate, zum grösseren Theile an organische Säuren gebunden, in den Erdbeerfrüchten vorkommen. Eine Verminderung während der Reifeperiode ist auch bei den Phosphaten zu beobachten, denen sich das pflanzensaure Calcium anschliesst, hingegen haben sich die Chloride und das pflanzensaure Magnesium prozentisch vermehrt.

Tabelle I.

Ergebnisse der Aschenanalyse unreifer Früchte von Fragaria vesca et elatior.

„Rohasche“ nach Absorption der erforderlichen CO_2 und Erhitzen auf 160° C. = 3,215 gr.

Unlöslich in Salzsäure 0,014 SiO_2 = 3,201 gr „Reinasche“.

	Aus je 15 gr Lösung resultirten	Auf 100 gr Lösung berechnet	Demnach enthalten in 3,201 gr Reinasche		100 Th. Reinasche
In Wasser lösten sich 0,834 gr = 26,054 % der Reinasche.	0,0260 AgCl	0,1733 AgCl	HCl	0,0442	1,380
	0,0450 $BaSo_4$	0,3000 $BaSo_4$	SO_3	0,1030	3,218
	0,0090. $Mg_2P_2O_7$	0,0600 $Mg_2P_2O_7$	MgO	0,0216	0,675
	0,1225 KCl + NaCl	0,8166 KC + NaCl = 0,5315 NaBr	Na_2O	0,2816	8,797
	0,1395 $PtCl_4$. 2KCl	0,9300 $PtCl_4$. 2KCl = 0,2851 KCl	K_2O	0,1810	5,655
Diese Lösung auf 100 gr gestellt.	CO_2 = 6,8ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl	CO_2 = 45,3 ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl	CO_2	0,2000	6,248
Der in Wasser unlösliche Rückstand = 2,367 gr = 73,946 % der Reinasche in Salzsäure löslich	+ Natriumacetat + Brombwasser = 0,045 MnO_2		Mn_2O_3	0,0409	1,246
	Filtrat + Ammonak = weisser Niederschlag: unlöslich in Essigsäure = $FePO_4$ = 0,088		Fe_2O_3	0,0466	1,456
			P_2O_5	0,0416	1,293
	löslich in Essigsäure: $Ca_3(PO_4)^2 = {}^1/_2$ Th. = 0,413 CaO		CaO	0,8260	25,804
	$Mg_3(PO_4)^2 = {}^1/_2$ Th. = 0,321 $Mg_2P_2O_7$		MgO	0,2703	8,756
	$^1/_2$ Th. Calcium-Magnesiumphosphatlsg. + Ammonmolybdänat etc. = 0,770 $Mg_2P_2O_7$		P_2O_5	0,9850	30,771
	Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,029 CaO		CaO	0,0290	0,906
	0,095 $Mg_2P_2O_7$		MgO	0,0342	1,068
			CO_2	0,0604	1,887
				3,1652	99,160

Ergebnisse der Aschenanalyse reifer Früchte von Fragaria vesca et elatior.

„Rohasche“ nach Absorption der erforderlichen CO_2 und Erhitzen auf 160° = 2,670 gr.

Unlöslich in Salzsäure 0,047 SiO_2 = 2,623 gr „Reinasche“.

	Aus je 15 gr Lösung resultirten	Auf 100 gr Lösung berechnet	Demnach enthalten in 2,023 gr Reinasche		100 Th. Reinasche
In Wasser lösten sich 0,922 gr = 35,174 % der Reinasche.	0,0470 AgCl	0,3133 AgCl	HCl	0,0796	3,034
	0,0330 $BaSO_4$	0,2200 $BdSO_6$	SO_3	0,0755	2,878
	0,0070 $Mg_2P_2O_7$	0,0466 $Mg_2P_2O_7$	MgO	0,0168	0,640
	0,1420 KCl + NaCl	0,9466KCl+NaCl=0,3400NaCl	Na_2O	0,1801	6,866
	0,2965 $PtCl_4$. 2KCl	1,9766 $PtCl_4$. 2KCl=0,6066KCl	K_2O	0,3827	14,590
Diese Lösung auf 100 gr gestellt.	CO_3 = 6,3ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl	CO_2 = 42,0 ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl	CO_2	0,1848	7,045
Der in Wasser unlösliche Rückstand = 1,701 gr = 64,826 % der Reinasche in Salzsäure löslich.	+ Natriumacetat + Bromwasser = 0,021 MnO_2		Mn_2O_3	0,0190	0,762
	Filtrat + Ammoniak = weisser Niederschlag: unlöslich in Essigsäure = $FePO_4$ = 0,043		Fe_2O_3	0,0227	0,865
			P_2O_5	0,0203	0,774
	löslich in Essigsäure: $Ca_3(PO_4)^2 = {}^1/_2$ Th. = 0,2510 CaO		CaO	0,5020	19,138
	$Mg_3(PO_4)^2 = {}^1/_2$ Th. = 0,2195 $Mg_2P_2O_7$		MgO	0,1580	6,023
	$^1/_2$ Th. Calcium-Magnesiumphosphatlösg. + Ammoniummolybdänat etc. = 0,575 $Mg_2P_2O_5$		P_2O_5	0,7355	28,040
	Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,008 CaO		CaO	0,0080	0,305
	0,270 $Mg_2P_2O_7$		MgO	0,0973	3,709
			CO_2	0,1133	4,319
				2,5956	98,988

Tabelle II.

Alkali- und Phosphorsäuregehalt unterliegen nicht unwesentlichen Schwankungen, wie ein Vergleich mit der Aschenanalyse von Richardson uns andeutet; C. A. Goessmann fand sogar 10—49% K_2O neben 14 bis 18% P_2O_5.

Die organischen Säuren in unreifen und reifen Erdbeeren.

Von H. Buignet[1]) wird die in reifen Erdbeeren enthaltene freie Säure nur als Aepfelsäure angesprochen, während Scheele[2]) neben dieser noch Zitronensäure als Bestandtheil des Fruchtsaftes gefunden hat, welche Thatsache durch die weiter unten ausgeführte und näher beleuchtete Analyse bestätigt wird. Als Resultate dieser haben sich ergeben:

Fragaria vesca-elat.	Flüchtige Säuren		
Unreife Frucht	Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure
Reife Frucht	Spuren do.	Spuren do.	—

Fragaria vesca-elat.	Nichtflüchtige Säuren			
Unreife Frucht	Bernsteinsäure 4%	Aepfelsäure 80%	Weinsäure fehlt	Zitronensäure 16%
Reife Frucht	—	Aepfelsäure 81%	Weinsäure in Spuren	Zitronensäure 19%

Wie verbreitet gerade die ebengenannten Säuren im Pflanzenreiche sind, darüber mögen hier, wie auch über die Bedeutung der organischen Säuren für die organisirten Wesen, dem Verfasser einige Bemerkungen gestattet sein.

1) Compt. rend. 49, p. 276.

2) Crells chem. Ann. 1785.

Man kann wohl sagen, in jeder Pflanze ist resp. sind diese oder jene organischen Säuren befindlich, aber vorwiegend sind es immer neben Oxalsäure die oben verzeichneten.

Sie lassen sich, mit Ausnahme der einen oder anderen, in fast allen Theilen der Pflanzen nachweisen, so besonders in Blättern und vor Allem in Früchten, dann in Stengeln, Wurzeln, Rinden etc., theils frei, theils an unorganische oder organische Basen, hauptsächlich an Kalium oder Calcium gebunden, in Form neutraler oder saurer Salze.

Interessant ist ihr Vorkommen in Pilzen und in den Sekreten fleischverdauender Pflanzen, in welchem Falle nur bei Gegenwart einer der erwähnten Säuren das zugleich abgesonderte Enzym eiweissartige Körper thierischen Ursprungs zu lösen vermag[1]), um sie darauf dem Pflanzenleibe als leicht assimilirbare Nahrung darzubieten.

In Pilzen, so in Bolet. pseudoign. und Tub. cibar. fanden Dessaignes[2]) und Lefort[3]) Aepfel- und Zitronensäure, Bissinger konstatirte Buttersäure in Lactuc. pip., von Schmieder[4]) wurde aus Polypor. off. unter Anderem Oxalsäure, Aepfel- und Bernsteinsäure isolirt, K. Fritsch[5]) bewies das Vorhandensein von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure als Glyceride in Polysacc. pisocarp., ferner von Oxalsäure, Aeptelsäure und Weinsäure, Essig- und Buttersäure im freien Zustande in Cantharell. cibarius.

Die Entstehung und die Bedeutung der organischen Säuren in der bezw. für die Pflanze sind bislang noch nicht genügend erforscht, jedenfalls hat man es nicht mit

1) W. Pfeffer, Pflanzenphysiol., 1881, p. 236.

2) 3) Annal. de Chim. 79, p. 267; 80, p. 273; 84, p. 257; 85, p. 5.

4) Archiv der Pharm. 224, p. 642.

5) Ebenda, 27. Bd., Heft 5, 1889.

primären Assimilationsprodukten zu thun, wie die Liebig'sche Theorie es wollte, denn das beweist schon ihr Vorkommen in Pilzen; man vermuthet vielmehr, dass die organischen Pflanzensäuren uns als Oxydationsprodukte des aus den Assimilationsorganen stammenden Zuckers entgegentreten[1]).

Dieser Annahme dürften aber auch wieder gewisse Bedenken entgegen gehalten werden. So hat beispielsweise Erlenmeyer[2]) festgestellt, dass Glycolsäure nur in unreifen Weintrauben vorkommt, W. Klein[3]) fand in unreifen Kirschen und Verfasser in unreifen Erdbeeren Bernsteinsäure, welche in den reifen Stadien beider Obstarten jedoch nicht mehr ausgemittelt werden konnte.

Hiernach erscheint es, als ob aus der Glycol- bezw. Bernsteinsäure auf oxydativem Wege die Wein- resp. die Aepfelsäure hervorgingen.

Solche Prozesse könnten vielleicht sekundär die Folge intramolekularer Athmung sein, durch die ja freie Affinitäten für den Sauerstoff geschaffen werden, und wären alsdann in folgenden Gleichungen auszudrücken:

$$2\ \underbrace{CH_2OH\,.\,COOH}_{\text{Glycolsäure}} + O = \underbrace{C_2H_2(OH)^2\,.\,(COOH)^2}_{\text{Weinsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_2H_4(COOH)^2}_{\text{Bernsteinsäure}} + O = \underbrace{C_2H_3OH\,.\,(COOH)^2}_{\text{Aepfelsäure}}$$

Ebenso auffällig ist das Verschwinden der flüchtigen Säuren während der Fruchtreife.

Entweder werden dieselben weiter verarbeitet, oder sie betheiligen sich lediglich an der Fruchtätherbildung.

1) Frank, Lehrbuch d. Pflanzenphysiol. 1890, p. 185 und 186.

2) Cit. in Liebig „Die Chemie in Anwendung auf Agricult. etc.“, 1876, 9. Aufl., p. 30 Anmerk.

3) Inaugural-Dissertat., Universität Erlangen, 1891.

Als Ausgangsprodukt für die Erzeugung von Ameisensäure etc. wäre mit grosser Wahrscheinlichkeit Formaldehyd in Betracht zu ziehen.

Andererseits hat z. B. die Bildung von Oxalsäure aus Glykose durch Oxydation viel für sich.

Ueber die Funktionen, welche den organischen Säuren im Stoffwechsel der Pflanzen zukommen, wissen wir wohl, dass bei ihrer Gegenwart die Hydrolyse der Stärke durch Fermente beschleunigt wird und Eiweisskörper, wie schon früher bemerkt, nur bei Anwesenheit von Säure durch Enzyme peptonisirt werden, wir wissen auch, dass die organischen Säuren zur Neutralisation mancher Basen berufen sind, und dass sie, behufs Verarbeitung zu Baustoffen, aus anorganischen Salzen deren Säuren in Freiheit setzen; uns ist aber noch nicht viel Positives darüber bekannt, ob die organischen Säuren der Pflanze ebenfalls als plastisches Material dienen können, obgleich Aepfel-, Wein- und Zitronensäure für Pilze eine gute Nahrung abgeben[1]).

Die Ursache, dass in reifenden Früchten einmal die Säure und der Zucker sich gemeinschaftlich anhäufen, das andere Mal eine Verminderung der Säure mit einem rapiden Anwachsen des Zuckers Hand in Hand geht, harrt desgleichen auf eine endgiltige Erklärung.

Warum im ersteren Falle uns der saure Geschmack, den die Früchte vor der Reife haben, nach vollendetem Reifen nicht mehr so auffällig ist, das demonstrirt Berard in den Ann. de Chim. et de Pharm. XVI.

Zur speziellen Prüfung auf organische Säuren in den Erdbeeren nun selbst übergehend, wurden zwecks Isolirung der Säuren je 2 Liter grüne und reife Früchte gesondert in einem Porzellanmörser mit kaltem Wasser verrieben,

1) Nägeli, Sitzungsber. der Bayr. Akad., 5. Juli 1879, p. 283.

beide Portionen in Schnürkolben gebracht und unter vorgelegtem Kühler überhitzter Wasserdampf hindurch geleitet; das Destillat aus unreifen Erdbeeren zeigte saure Reaktion. Dasselbe wurde, durch Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockene verdampft, einstweilen bei Seite gestellt.

Nachdem der Inhalt der Schnürkolben colirt, mehrmals mit heissem Wasser nachgespült und ausgepresst worden war, erfolgte Neutralisirung der erkalteten Auszüge durch Baryumhydroxyd. Ein etwa schädlicher Ueberschuss des letzteren wurde von eingeleiteter Kohlensäure paralysirt.

Endlich, nach Eindampfen der infolge Oxydation des nebenher gebildeten Baryumsaccharates sich stark bräunenden Flüssigkeit bis zur Trockniss, wurden die Baryumsalze vermittelst kleiner Mengen verdünnter H_2SO_4 zerlegt und die freigewordenen organischen Säuren wiederholt, wegen ihrer theilweisen Schwerlöslichkeit, mit Aethyläther ausgeschüttelt.

Die Bindung der Säuren an Baryt war derjenigen an Blei- oder Calciumhydroxyd aus Zweckmässigkeitsgründen vorzuziehen.

Immerhin erschienen die Ausschüttelungen gelb bis braun gefärbt, weshalb denselben, zur weiteren Reinigung, die Säuren mit frisch gefälltem, breiigem Baryumcarbonat unter Abdestilliren des Aethers entzogen wurden. Man trennte nach diesem die unlöslich gebliebenen Baryumsalze von den gelösten, kochte jene zweimal mit Wasser aus, dampfte die vereinigten Filtrate ein und unterwarf deren Trockenrückstände der Destillation mit verd. H_2SO_4. In den Destillaten konnten Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen werden, nur mit dem Unterschiede, dass das Destillat aus unreifen Beeren die Silber- und Kakodylreaktion nebst Ester-

bildung viel intensiver zeigte, als dasjenige aus den reifen.

Prüfung auf Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure blieb resultatlos.

In gleicher Weise wurde nun auch das schon oben näher bezeichnete, mit Natriumkarbonat gesättigte Destillationsprodukt zerlegt und analysirt Es resultiren ebenfalls Ameisensäure und Essigsäure, indessen konnte an dem Destillate noch der charakteristische Geruch der Buttersäure wahrgenommen werden.

Zur annähernden Feststellung dieser wurde ein Theil des Destillates mit frisch gefälltem Baryumcarbonat längere Zeit geschüttelt, die Baryumsalze auf dem Filter gut ausgewaschen, das Baryumbutyrat durch mehrmaliges Kochen mit Wasser ausgezogen, in eine tarirte Platinschale filtrirt und bei 90° C. im Luftbade verdampft; Rückstand = 0,005 gr.

Nach Verkohlung des Butyrates mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 verblieben 0,004 $BaSO_4$, welches Quantum der berechneten Menge von 0,00375 $BaSO_4$ sehr nahe kommt.

Auch die Aethylester-Probe liess kaum einen Zweifel am Vorhandensein von Buttersäure aufkommen.

Zum Nachweis der fixen Fruchtsäuren wurden dieselben aus ihren ungelöst gebliebenen Baryumverbindungen vorsichtig durch verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt — ein allzugrosser Ueberschuss von H_2SO_4 konnte vermöge der Methylviolettreaktion ziemlich genau vermieden werden —, die abfiltrirten Säurelösungen mit Natriumcarbonat neutralisirt, durch etwas HNO_3 angesäuert, in der Siedhitze die überschüssige H_2SO_4 mit $BaCl_2$ ausgefällt und die abfiltrirten Flüssigkeiten eingeengt.

Hiervon wurde zunächst je ein kleiner Theil zur vorläufigen Feststellung der Säuren nach folgendem Gange verwendet.

Auf Zusatz von $CaCl_2$ ergab sich die Abwesenheit von Oxalsäure; überschüssiges Kalkwasser zugefügt erzeugte kaum merkliche Trübung im Säuregemisch der reifen Beeren; bei darauffolgendem längeren Kochen schied sich beiderseits Calciumcitrat in harten Krystallen ab, die Filtrate mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt lieferten einen reichlichen Niederschlag von Calciummalat: nach Entfernung desselben und Verjagen des Alkohols wurden die etwa noch gegenwärtigen Säuren mit neutralem Bleiacetat gefällt, durch H_2S wieder frei gemacht und nach Abfiltriren des Bleisulfides zur Trockene gebracht. Erhitzen einiger Kryställchen der Trockenrückstände auf dem Platinbleche ergab für unreife Erdbeeren Bernsteinsäurereaktion, Entwickelung der charakteristischen, stechenden Dämpfe.

Weiterhin ward die Anwesenheit von Bernsteinsäure durch Bildung von Ferrisuccinat und Reduktion ammoniakalischer Silberlösung konstatirt. Das Calciumcitrat und -malat wurden durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung in die Natriumsalze umgewandelt und mit diesen die Blei-, Silber- und Baryumreaktionen nach Barfoed ausgeführt.

Die lästigen Gerbstoffe, welche in kleinen Mengen in die Aetherausschüttelungen übergingen, waren während des Reinigungsprozesses entfernt werden.

Es ermangelte jetzt noch, einen Einblick in das gegenseitige Mengenverhältniss der Säuren zu gewinnen, was freilich nicht als ein absolutes angesehen werden kann, da ja hier viele Faktoren mitsprechen.

Bis heute kennen wir auch noch keine scharfen Trennungsmethoden für organische Säuren, weshalb folgendes

Verfahren zur annähernden Feststellung der vorhandenen Mengen freier Säuren benutzt wurde.

Vorerst wurde nämlich die Gesammtacidität der Säuregemische bestimmt, die aus reifen Früchten stammende Weinsäure durch conc. alkoholische Kaliumacetatlösung gefällt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Kalkwasser versetzt, unter Kochen stark eingeengt, heiss filtrirt, aus dem Filtrate mit wenig Alkohol nochmals, jedoch nur Spuren von Calciumcitrat abgeschieden. Dieses wurde in das Natriumsalz übergeführt, mit neutralem Bleiacetat gefällt, der Niederschlag unter Anwendung verdünnten Alkohols gut ausgewaschen, dann entbleit, der Schwefelwasserstoff verjagt, die alkoholische Lösung zur Trockene gebracht und die in dem Verdampfungsrückstande enthaltene freie Zitronensäure mit $^1/_{10}$ Normalkali titrirt.

Wegen zu geringer Ausbeute blieb die Weinsäure unberücksichtigt, während die Berechnung der Aepfelsäure sich von selbst ergiebt.

Aus dem anderen Säuregemisch wurden Aepfel- und Zitronensäure ebenfalls durch Bleiacetat gefällt, ein Ueberschuss des letzteren hielt Bleisuccinat in Lösung, und in vorhergehender Weise weiter behandelt.

Die Bleisuccinatlösung wurde auch entbleit, dem Filtrate zur besseren Austreibung der Essigsäure etwas HCl zugefügt, eingedampft, genau neutralisirt, die Bernsteinsäure als basisches Eisensalz durch Ferrichlorid niedergeschlagen, nach halbtägigem Absetzenlassen gesammelt, ausgewaschen, geglüht und aus dem rückständigen Fe_2O_3 die Bernsteinsäure berechnet.

Die gefundenen Zahlenwerthe wurden schliesslich in Prozenten der Gesammtsäure ausgedrückt.

Ueber den Farbstoff der Walderdbeeren.

Bei den Reifestudien der Erdbeeren wurde auch der Farbstoff vollkommen reifer Walderdbeeren in chemischer und spektroskopischer Hinsicht einer Prüfung unterzogen.

Einerseits wurden ein Liter Früchte mit 95% Alkohol allmählich erschöpft: man erhielt eine tiefgelbrothe Farbstofflösung (ca. $^1/_2$ Liter).

Andererseits liess man mehrere Liter Früchte bei gewöhnlicher Temperatur vergähren, presste die rosafarbene Flüssigkeit mit den Händen von den Trestern ab und filtrirte dieselbe.

Gegen chemische Reagentien verhielt sich der Farbstoff folgendermasen:

Alaun	veränderte nicht, nach Zusatz von NH_3 braune bis grüne Färbung.
Bleiacetat	fällt vollständig, missfarben, H_2SO_4 regenerirt den Farbstoff.
Kalkmilch	bewirkt gleichfalls Fällung.
Kupfersulfat	ändert die Farbe in Violett bis Graublau, Flockenausscheidung.
Quecksilberchlorid	ist fast ohne Einwirkung.
Salzsäurechlorid	erhöht den rothen Farbenton.
Salpetersäure	ändert ab in Braungelb, zuletzt farblos.

Das Verhalten gegen Bleiacetat war also recht gut zur theilweisen Reindarstellung des Farbstoffs geeignet und wurden zu diesem Zwecke die wässerige und alkoholische Lösung im Wasserbade bis zur Extraktdicke eingedampft, mit 95% Alkohol aufgenommen, von den ausgeschiedenen Eiweiss- und Pectinkörpern abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, die Rückstände mit absolutem Alkohol ausgekocht, filtrirt und die konzentrirten Farbstoff-

lösungen zuvörderst in Glaströgen von 4 mm Schichtdicke vor den Spektralapparat gebracht.

Annähernd gleiche Konzentrationen löschten fast alle Farben bis zum Roth aus, was beweist, dass Chlorophyll nicht zugegen war und beide Lösungen gleichartigen Charakter besassen.

Ferner erzeugte Aetherzusatz Fällung des Farbstoffes, der auf dem Platinbleche zwar ohne Rückstand verbrannte, aber Caramelgeruch dabei entwickelte: mit dem Farbstoffe war also zugleich Zucker mit niedergerissen worden, was durch Fehling'sche Lösung weiter bestätigt werden konnte.

Die Farbstofflösungen in absolutem Alkohol wurden nun bis zur Syrupskonsistzenz verdampft, in Wasser gelöst, durch neutrales Bleiacetat der Farbstoff abgeschieden, der Niederschlag bis zum Ausbleiben der Zuckerreaktion ausgewaschen, alsdann nur partiell mit verd. H_2SO_4 zerlegt und endlich der abfiltrirte Farbstoff eingedickt.

Derselbe zeigte jetzt einen Stich ins Bräunliche, löste sich klar in Alkohol, welche Lösung durch Ammoniak getrübt wurde, war in Wasser nur unvollkommen löslich und enthielt selbstredend noch organische Säuren.

Die spirituose Lösung, mittelst des Wolff'schen Kolorimeters auf eine 30% Cobaltonitratlösung eingestellt, diente ohne und mit Salzsäurezusatz zur abermaligen spektroskopischen Untersuchung.

Die erhaltenen Resultate bekunden uns eine auffällige Uebereinstimmung mit den Absorptionsspektren des rothen und schwarzen Johannisbeersaftes, wie des Näheren aus der angehefteten Spektraltafel I zu ersehen ist.

Der Erdbeerfruchtsaft nach der Vergährung.

Das Studium der alkoholischen Gährungserscheinungen unserer Fruchtsäfte ist noch wenig einer eingehenden

Würdigung unterzogen worden, weswegen im Vereine mit den Untersuchungen über die Reifung der Erdbeerfrucht auch Erdbeersaft unter verschiedenen Bedingungen der Gährung unterworfen wurde.

Zur Weinbereitung gelangten je zwei Fruchtsäfte ungleicher Ernte von Frag. vesc.-elat. und Frag. grandifl., welche, nachdem zuvor ihr Säure-, Zucker- und Aschengehalt ermittelt war, in folgender Weise präparirt in mit Watte verschlossenen, sterilisirten Erlenmeyer-Kolben zur Vergährung gebracht wurden.

Ad Weins.	Ernte	Herkunft des Saftes	Quantum	Präparation des Saftes	Vergährungstemperatur
1	I	Frag. vesc.-elat.	$^1/_2$ Lit.	Natürlicher Saft	bei 15° C.
2	I	dito	$^1/_2$ Lit.	dito	bei 35° C.
3	II	dito	$^1/_2$ Lit.	Durch Wasser- und Rohrzuckerzusatz auf 0,8% Weinsäure und 15% Zuckergehalt eingestellt	bei 15° C.
4	II	dito	$^1/_2$ Lit.	dito u. 30 gr frischer, ausgewasch. Bierhefe	bei 15° C.
5	II	dito	$^1/_2$ Lit.	dito und dito	bei 35° C.
6	I	Frag. grandiflora	$^1/_2$ Lit.	Natürlicher Saft	bei 18—20° C.
7	II	dito	$^1/_2$ Lit.	Wie oben eingestellt u. 30 gr Bierhefe	bei 15° C.
8	II	dito	$^1/_2$ Lit.	dito und dito	bei 35° C.

Die Erhaltung gleichmässiger Temperatur geschah mit Hilfe von Thermoregulatoren.

Am schnellsten verlief die Gährung bei 35°, Hefe-Zusatz erzeugte, wie zu erwarten, einen lebhafteren Gährungsverlauf und fällte den Farbstoff, Weinsorte 1 und 2 waren dunkelbraun geworden, Sorte 3 hatte die natürliche rothe Farbe beibehalten, Sorte 6 erschien bräunlichgelb gefärbt.

Vor der Lagerung wurden die Weine am Rückflusskühler aufgekocht, um einer eventuellen Nachgährung vorzubeugen, filtrirt und in gut verkorkten und versiegelten Flaschen vier Monate lang liegend im Keller bei 10 bis 12° C. aufbewahrt. Gegen Ende November trat man an die nähere Untersuchung der Weine, die zum Theil stark abgesetzt hatten, heran, und durften wohl in dieser Hinsicht nachstehende Ausmittelungen als die wichtigsten angesehen werden:

1. spezifisches Gewicht,
2. Extrakt,
3. Asche,
4. Alkohol,
5. Glycerin,
6. Gesammtsäure,
7. flüchtige Säuren,
8. fixe Säuren,
9. Phosphorsäure.

Die Extraktbestimmung wurde in der Ente ausgeführt, deren je eine mit 5 ccm Wein gefüllt $2^1/_2$ Stunden lang im Glycerinbad bei 90° C. dem Austrocknen überlassen; für Weinsorte 1 und 3 machte sich wegen des hohen Extraktgehaltes, nach vorheriger Verdünnung mit der 10fachen Menge Wasser, eine Nachprüfung nöthig.

Zur Alkoholbestimmung gelangten je 50 ccm Wein, denen je 25 ccm Wasser zuzusetzen waren, davon je 50 ccm unter Benutzung des Landmann'schen Apparates in geaichte Pyknometer bis ziemlich zum Grenzstrich abdestillirt, bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt und aus dem spezifischen Gewichte des Destillates nach Hehner's Tabellen der Alkoholgehalt festgestellt. Dem folgte die Veraschung der Destillationsrückstände, bei welcher jedweder Zusatz fortfiel; in der mit Salzsäure behandelten

Asche geschah die Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode von Stüntel und Wetzke.

Die gefundenen Glycerinmengen beziehen sich auf das Rohprodukt, wie es erhalten wird, wenn man 100 ccm Wein stark eindampft, mit Kalkmilch und Quarzsand nochmals verdampft und die Isolirung nach E. Borgmanns Angaben vollendet. Je 10 ccm Wein dienten zur Feststellung der Gesammtsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kali (Tüpfelmethode), als Weinsäure berechnet.

Zwecks Gewinnung der flüchtigen Säuren wurden 50 ccm einer jeden Weinprobe mit je 5 ccm Orthophosphorsäure vermischt und, weil Essigsäure und andere erst bei über 100° C. sieden, im Chlorcalciumbade unter Einleiten von Kohlensäure bis zur Syrupsdicke abdestillirt, die gelöste Kohlensäure durch halbstündiges Kochen am Rückflusskühler verjagt. Die als Essigsäure in Rechnung gezogenen flüchtigen Säuren auf Weinsäure umgerechnet und von der Gesammtacidität subtrahirt, ergiebt die Menge der fixen Säuren.

Resultate der Weinanalysen.

Weinsorte	Spezifisches Gewicht	In 100 ccm Wein sind enthalten: Extract	Asche	Alkohol Gew.	Alkohol Volum.	Glycerin	Gesammtsäure	Flüchtige Säuren	Fixe Säuren	Phosphorsäure
		%	%	%	%	%	%	%	%	% P_2O_5
1)	1,0286	7,020	0,712	1,37	1,73	0,140	1,560	0,089	1,449	0,032
2)	1,0139	4,100	0,728	2,06	3,58	0,234	1,567	0,091	1,454	0,032
3	1,0640	17,550	0,390	0,63	0,79	0,042	0,803	0,071	0,715	0,011
4)	0,9980	2,440	0,392	6,50	8,10	0,601	0,818	0,055	0,750	0,026
5)	1,0022	2,980	0,405	5,44	6,78	0,586	0,825	0,066	0,743	0,046
6	1,0078	2,970	0,382	2,44	3,07	0,312	1,230	0,087	1,121	0,037
7)	0,9966	2,380	0,322	7,53	9,37	0,693	0,862	0,053	0,796	0,051
8)	0,9998	3,280	0,325	6,78	8,45	0,546	0,900	0,045	0,849	0,058
Liqueurwein aus Walderdbeeren		16,560	0,180	10,74	13,53	0,460	0,860 (Aepfels.)	—	—	0,018

		Ad Weinsorte	Gesammts (Weinsäure)	Zucker	Asche
Gehaltsbestimmung d. Fruchtsäfte, die zur Herstellung der Weine gedient haben			%	%	%
	Aus Fragaria vesca et elat.	1 und 2	1,64	4,27	0,90
		2 bis 5	1,93	2,70	0,83
	Aus Fragaria grandiflora	6	1,08	5,12	0,45
		7 und 8	1,70	6,68	0,62

Vergleichshalber ist eine von J. Moritz und A. Förster[1]) ausgeführte Analyse eines Erdbeerliqueurweines angefügt worden, in welchem noch unvergohrener Zucker (13,56%) enthalten war.

Versuchen wir jetzt irgendwelche Schlussfolgerung aus den analytischen Daten zu ziehen, so muss uns zunächst auffallen, dass die Alkoholbildung im natürlichen Safte mit der Vergährungstemperatur steigt, hingegen bei Hefezusatz und Verdünnung des Saftes der umgekehrte Fall eintritt. Letztere Erscheinung stimmt mit den bisherigen Erfahrungen insofern überein, indem die beste Alkoholausbeute zwischen 15—25° C. erzielt wird, obgleich ein Steigen des Thermometers um 10° C. eine Beschleunigung des Gährprozesses zur Folge hat.

Mit der Zunahme des Alkohols sinken naturgemäss der Extraktgehalt und das spezifische Gewicht, der Aschengehalt zeigt nur geringe Schwankungen, die Phosphorsäure erfährt durch den Hefenzusatz eine Steigerung, welche bei erhöhter Temperatur fortschreitet. Die producirte Glycerinmenge beträgt ca. 10% des Alkohols bei Gegenwart von Bierhefe, ohne dieselbe bemerken wir Differenzen, die sich innerhalb 6—15% der Alkoholmenge bewegen und noch als normal gelten können.

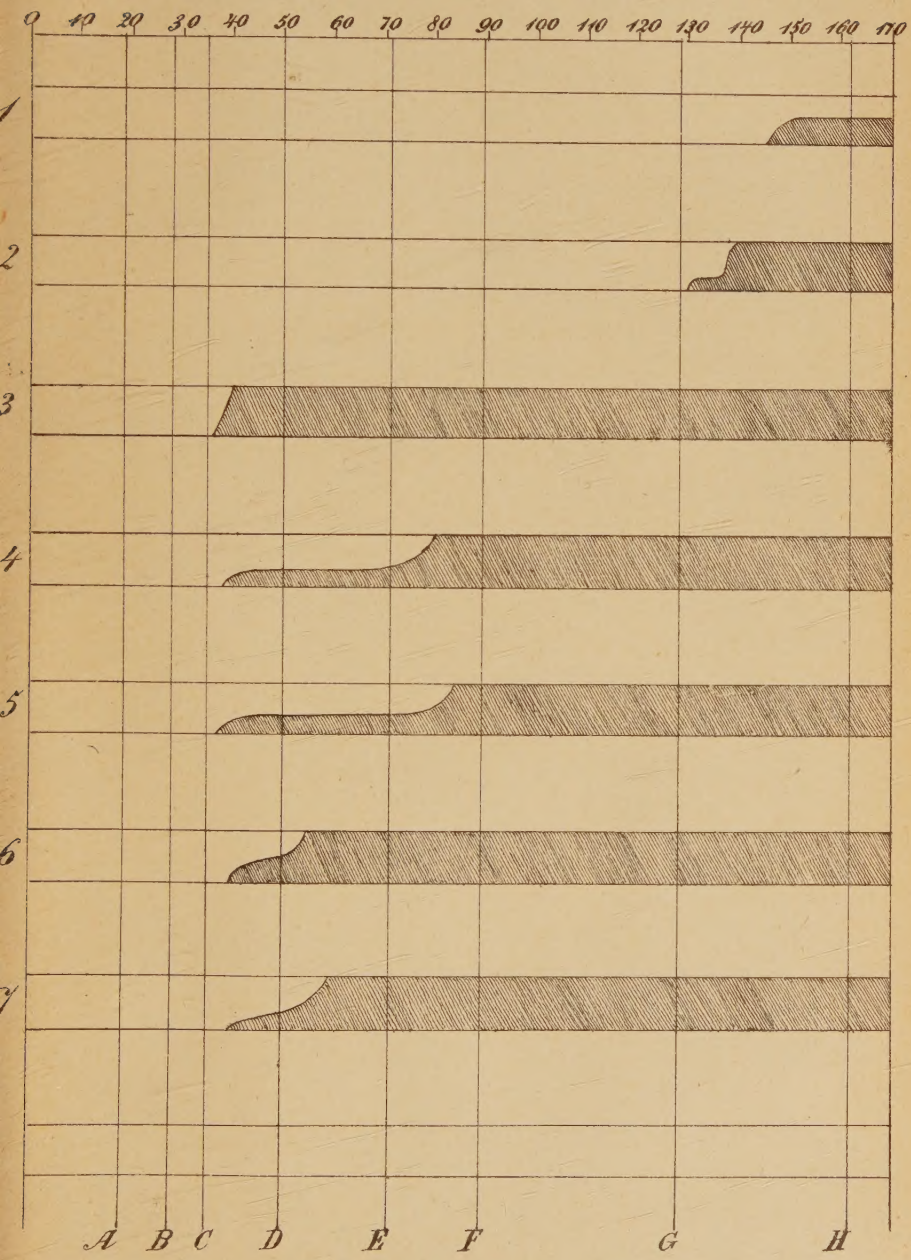
1) Chem. Ztg. 1883, p. 1009.

Ein fast stetiges Wachsen hat die Gesammtacidität aufzuweisen, was aber kaum überraschen dürfte, wenn man das Entstehen von Bernsteinsäure und flüchtigen Säuren berücksichtigt; die fixen Säuren erlitten anscheinlich während der Gährung so gut als keine Veränderung.

Nach dem früher angegebenen Verfahren wurde auch ausgemittelt, welche flüchtigen Säuren die Weine enthielten und konnten auf diese Weise Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen werden.

Erklärung zur Spektraltafel I.

1. Vergohrener Erdbeersaft.
2. Alkoholischer Farbstoffauszug.
3. Farbstofflösung in absolutem Alkohol (conc.).
4. „ eingestellt.
5. „ „ + HCl.
6. Rother Johannisbeersaft eingestellt[1]).
7. Schwarzer Johannisbeersaft eingestellt[2]).

1) 2) W. Keim, Inaug.-Dissertation, Universität Erlangen, 1891.

Die Absorptionsspectra